

Preliminary communication

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT DES KOORDINATIV
 ÜBERLADENEN KOMPLEXES DICHLORO- η^5 -CYCLOPENTADIENYL-
 TRIS(TETRAHYDROFURAN)YTTERBIUM(III)

MARTIN ADAM, XING-FU LI*, WOLFGANG OROSCHIN und R. DIETER FISCHER**

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, F.R.G.*

(Eingegangen den 2. September 1985, in ergänzter Fassung den 3. Oktober 1985)

Summary

The crystal and molecular structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{YbCl}_2(\text{THF})_3$ (1), which crystallizes e.g. from solutions of $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{YbCl}]_2$ in THF, fully corresponds to the structure of the previously examined Er-homologue. In accordance with its rather high SAS-value*** (0.784), 1 loses spontaneously two THF ligands when exposed to toluene.

Aus der Sicht des von Li und Bagnall [1] entwickelten strukturchemischen Raumwinkelsummen-Konzepts [2] sollte dem lanthanoid-organischen Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{LnX}_2\text{L}_3$ (X = anionischer, L = ungeladener Ligand, Ln = Er-Lu) eine räumlich besonders gedrängte und mithin auch relativ labile Ligandenanordnung zukommen [6]. So errechnet sich für den bis vor kurzem (vgl. hierzu Refs. 9 und 15) einzigen auch röntgenstrukturanalytisch aufgeklärten Komplex mit Ln = Er, X = Cl und L = THF [7] ein SAS-Wert [6] von 0.776, der den für koordinativ abgesättigte Ln-Organyle optimalen SAS-Wert von 0.73 um rund 6.3% übersteigt. Wir zeigen im folgenden, dass dem homologen Yb-Komplex 1 [8] nicht nur ein noch höherer SAS-Wert zukommt, sondern auch, dass das spektroskopische und chemische Verhalten von 1 die erwartete Labilität der Koordinationssphäre widerspiegelt.

Komplex 1 wurde in Anlehnung an Ref. [8] aus YbCl_3 und NaCp (1/1) dargestellt; für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von 1 bildeten sich überraschenderweise aus einer THF-Lösung des Addukts $\text{Cp}_2\text{YbCl}\cdot\text{THF}$.

*Ständige Anschrift: Application Department, Institute of High Energy Physics, Academia Sinica,
 P.O. Box 2732, Beijing, VR China.

**Korrespondenzautor.

***SAS = "solid angle sum" of all ligands.

Analog haben kürzlich auch Deacon et al. Einkristalle von $\text{CpYbBr}_2(\text{THF})_3$ und $\text{CpYbCl}_2(\text{THF})_3$ erhalten [9], während Qian et al. auf entsprechendem Wege zu kristallinem $\text{Cp}_2\text{LuCl}\cdot\text{THF}$ gelangt konnten. Bei 79°C (Ref. 8: $78\text{--}81^\circ\text{C}$) verflüssigt sich **1** unter Verfärbung, vermutlich auf Grund von THF-Abspaltung. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Lösungsmittel: $\text{THF-}d_6$) erscheinen infolge raschen THF-Austausches nur drei Resonanzen bei $\delta = 32.8$ (Cp) sowie 1.70 und 4.00 ppm (THF).

In Toluol, nicht jedoch z.B. in Cyclohexadien-1,3, n-Octin-1 und n-Hexan, geht das zunächst gelborange **1** mit tief violetter Farbe in Lösung; nach dem Einengen bleibt ein purpurfarbenes, in Toluol nunmehr schwerlösliches (jedoch in CH_2Cl_2 : ca. 30 mg/ml), Produkt **2** zurück, das sich in THF mit gelber Farbe löst, ohne allerdings **1** zurückzubilden, und sich ab 100°C zersetzt. Elementaranalysen von **2** sprechen am ehesten für die Zusammensetzung $\text{CpYbCl}_2\cdot\text{THF}$. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (Lsgsm.: Toluol- $d_8/\text{CD}_2\text{Cl}_2$) erscheint ausser einer dominierenden Resonanz bei -15 ppm eine Vielzahl von schwächeren Signalen zwischen 0 und -90 ppm, die sämtlich starke Temperaturabhängigkeit zeigen. Das Auftreten zahlreicher scharfer $f\text{--}f$ -Uebergänge (Hauptabsorption in Toluol bei 10.050 cm^{-1}) spricht zusammen mit dem NMR-Verhalten klar für das Vorliegen eines Yb^{III} -Komplexes. Es liegt nahe zu erwarten, dass **2** allmählich auch beim Erwärmen von **1** auf 40°C am Hochvakuum entsteht [8]. Einkerniges **2** sollte gemäss $\text{SAS} \approx 0.600 \pm 0.02$ merklich unterkoordiniert und somit wohl kaum existenzfähig sein. THF-ärmere Spezies vom Typ $[\text{CpMCl}_2(\text{THF})_n]_m$ mit $n = 0\text{--}2$ sind kürzlich auch für $\text{M} = \text{Ce}, \text{Pr}$ und Nd [12] sowie für Ti ($n = 1$ bzw. $2, m = 1$ [13]) beschrieben worden.

Mit den Salzen $\text{Na}_2[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Si}(\text{CH}_3)_2$; **3** bzw. $[\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2$; **4**) reagiert **1** bei -10°C in Toluol zu den neuen roten Komplexen $[\text{C}_5\text{H}_5\text{YbCl}(\text{THF})_n]_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{X}$ (**5** bzw. **6** $n = 0$ bzw. 1). Die Elementaranal-

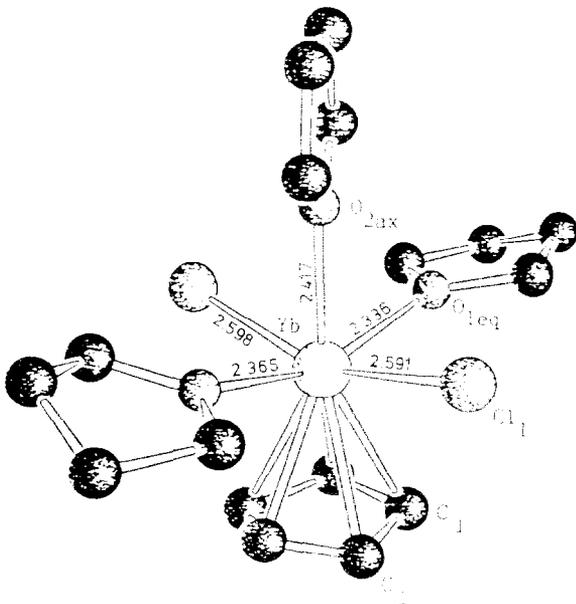


Fig. 1. SCHAKAL-Plot der Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{YbCl}_2(\text{THF})_3$, mit ausgewählten Bindungsabständen (in Å). $(\text{Yb-C})_{\text{mittl.}} 2.641 \text{ \AA}$; $(\text{C-C})_{\text{mittl.}} 1.407 \text{ \AA}$.

TABELLE 1

EINIGE CHARAKTERISTISCHE WINKEL (in Grad) DER VERBINDUNG $(C_5H_5)_2YbCl_2(THF)_3$ (1, vgl. Fig. 1)

Cl(1)—Yb—Cl(2)	154.8	Cl(1)—Yb—O(1eq)	87.7
Cl(1)—Yb—O(2ax)	77.9	Cl(1)—Yb—O(3eq)	86.4
Cl(2)—Yb—O(1eq)	87.1	Cl(2)—Yb—O(2ax)	76.9
Cl(2)—Yb—O(3eq)	88.1	O(1eq)—Yb—O(2ax)	77.4
O(1eq)—Yb—O(3eq)	155.1	O(2ax)—Yb—O(3eq)	77.7

lysen der am Hochvakuum getrockneten Produkte sind mit der Annahme THF-freier Dimerer vereinbar, deren Strukturen der des röntgenographisch kürzlich untersuchten Komplexes $[\mu-(C_5H_4)_2Si(CH_3)_2Yb(\mu-Cl)]_2$ (7 [14]) verwandt sein könnten.

Die Kristall- und Molekülstruktur von 1 entspricht voll der des Er-Homologen [7] sowie auch den Strukturen der Zwei neuen Komplexe $CpYbBr_2(THF)_3$ [9] und $CpNdCl_2(THF)_3$ (8 [15]). Das Molekül (Fig. 1) ist quasi-oktaedrisch aufgebaut, wobei die vier equatorialen Liganden in Richtung auf den axialen THF-Liganden hinabgeknickt sind (Tab. 1). Der Abstand O(ax)—Yb übertrifft deutlich die Abstände O(1 eq)—Yb und O(2 eq)—Yb. Trotz der alleinigen Ausbildung der sterisch noch vorteilhaftesten [5] *mer,trans*-Konfiguration ergibt sich aus den Strukturdaten für 1 der sehr hohe SAS-Wert von 0.784 (Δ SAS_{rel.} 7.4%).

Die besondere Labilität von 1 korrespondiert gut mit der des sterisch gleichfalls überladenen Pr-Organyls $(C_5H_5)_3Pr(NCCH_3)_2$ (SAS: 0.768 [16]), das z.B. in Toluol spontan ein Nitrilmolekül verliert, und des bei der Olefinpolymerisation katalytisch aktiven $NdBr_3(THF)_4$ (SAS: 0.78 [17]). Die Verbindung 8 ist im Gegensatz zu 1 weder in Toluol löslich noch bereits unterhalb 100°C schmelzbar [15]. Die Existenz eine extrem THF-reichen Spezies " $CpTmCl_2(THF)_4$ " (Fp.: 78°C [18]) sowie des postulierten [19] komplexes $CpScCl_2(THF)_3$ halten wir angesichts ihrer extremhohen SAS-Schätzwerte [6] für fragwürdig.

Experimentelles

Sämtliche Arbeitsgänge wurden unter absoluter N_2 -Atmosphäre vorgenommen. Elementaranalysen führte das Mikroanalytische Laboratorium DORNIS u. KOLBE, Mülheim/Ruhr aus. $C_5H_5YbCl_2(THF)_3$ (1) wurde gemäss Ref. 8 in 41% Ausbeute erhalten. Analysen: Ber.: C, 38.86; H, 5.56; Cl, 13.51. $C_{17}H_{29}O_3Cl_2Yb$ gef.: C, 38.73; H, 5.47; Cl, 13.58%.

Darstellung von $C_5H_5YbCl_2(THF)$ (2). 100 mg (0.19 mMol) von 1 werden bei Raumtemperatur unter Rühren in ca. 10 ml Toluol eingebracht. Nach etwa 10 Minuten ist die Farbe der Lösung dunkel violett; das Lösungsmittel wird abgezogen, der feste, dunkel violette Rückstand mit wenig n-Hexan gewaschen und am HV getrocknet. Ausbeute: praktisch quantitativ; Analysen: Ber.: C, 28.34; H, 3.41; Cl, 18.63. $C_9H_{13}OCl_2Yb$ gef.: C, 29.46; H, 3.47; Cl, 19.52%.

Darstellung von $(C_5H_5YbCl)_2(C_5H_4)_2Si(CH_3)_3$ (5). 200 mg (0.38 mMol) von 1 werden bei $-10^\circ C$ in 15 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 44 mg (0.19 mMol) $Na_2[(C_5H_4)_2Si(CH_3)_2]$ (3) färbt sich die Lösung unter Rühren unmittelbar tiefrot. Nach 24 h wird vom Filtrat der Lösung das Lösungsmittel abgezogen und der zurückbleibende, weinrote Feststoff am Hoch-

vakuum getrocknet. Ausbeute: ca. 57%. Analysen: Ber.: C, 36.0; H, 3.2; Cl, 9.6. $C_{22}H_{24}Cl_2SiYb_2$ gef.: C, 39.0; H, 4.4; Cl, 8.7%. Die Verbindung $(C_5H_5YbCl)_2C_5H_4[C(CH_3)_2]_2C_5H_4$ (6) wurde völlig analog zu 5 als weinroter Feststoff erhalten. Analysen: Ber.: C, 41.0; H, 4.0; Cl, 9.3. $C_{26}H_{30}Cl_2Yb_2$ gef.: 41.3; H, 4.0; Cl, 9.4%.

Strukturdaten von 1 [20]. Syntex-Vierkreisdiffraktometer mit Graphitmonochromator (Mo- K_α -Strahlung); Kristalldimensionen: $0.25 \times 0.20 \times 0.30$ mm. $M_r = 525.34$. Monoklin, $P2_1/n$; a 7.810, b 17.099, c 15.165 Å; β 95.86°; U 2025 Å³; $Z = 4$, D_x 1.730 g cm⁻³. 4655 gemessene ($2^\circ \leq \theta \leq 58^\circ$), 3181 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o \geq 3\sigma(F_o)$. Dreidimensionale Pattersonsynthese, Fourier- und "least-squares"-Verfeinerung (SHELX 76). Nach anisotroper Verfeinerung aller Atome (Ausnahme: H-Atome) $R = 0.0785$ bzw. $R_w = 0.053$.

Dank. Wir danken der Friedrich-Ebert-Stiftung, Bonn, für die Gewährung eines Stipendiums an Dr. X.-F. Li und Dr. J. Kopf (Hamburg) für seine Mithilfe bei der Röntgenstrukturanalyse. Prof. G.B. Deacon (Clayton, Victoria, Australien) übersandte uns freundlicherweise einen Vorabdruck von Ref. 6; Prof. W.-Q. Chen (Changchun, Jilin, China) die englische Uebersetzung von Ref. 10.

Literatur

- 1 X.-F. Li, Ph.D. Thesis, University of Manchester, England, 1982; K.W. Bagnall und X.-F. Li, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 1365; K.W. Bagnall, *Abstr.*, First Int. Conf. Chem. Technol. of Lanthanides and Actinides, Sept. 5–10, 1983, Venedig, Italien. *Inorg. Chim. Acta*, Special Issue, ICHA A3, 1983, A2, S. 3.
- 2 Englisch: "solid angle sum" (SAS)-Konzept; gleichfalls gebräuchliche, wenngleich etwas missverständliche Bezeichnungen: "Cone angle concept" bzw. "cone packing model". Bezüglich einiger weiterer "Raumwinkelsummen"-Ansätze siehe Refs. 3–5.
- 3 A.J. Smith, *Proceed. 11èmes Journées des Actinides*, 25.–27. Mai 1981, Lido di Jesolo, Italien. G. Bombieri, G. de Paoli und P. Zanella, (Herausg.), S.64.
- 4 S.N. Titova, V.T. Bychkov, G.A. Domrachev, G.A. Razuvaev, L.N. Zakharov, G.G. Alexandrov und Yu.T. Struchkov, *Inorg. Chim. Acta*, 50 (1981) 71.
- 5 E.B. Lokkovsky, *Zhur. Strukt. Khim.*, 24 (1983) 66; *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 53.
- 6 R.D. Fischer und X.-F. Li, *J. Less Common Metals*, 112 (1985) 303.
- 7 C.S. Day, V.W. Day, R.D. Ernst und S.H. Vollmer, *Organometallics*, 1 (1982) 998.
- 8 S. Manastyrskiy, R.E. Maginn und M. Dubeck, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 904.
- 9 G.B. Deacon, G.D. Fallon und L.D. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 45.
- 10 Ch.-Zh. Ni, Zh.-M. Zhang, D.-L. Deng und Ch.-T. Qian, *J. Organomet. Chem.*, submitted; Ch.-T. Qian et al., *Proceed. Int. Conf. Rare Earth Development and Applications*, Beijing, China, Sept. 10–14, 1985; *Abstr. Nr. 1C/2*.
- 11 In Toluol reagiert $YbCl_3$, z.B. mit $NaC_5H_5Si(CH_3)_3$ im Molverhältnis 1/1 demgegenüber zu $\{[C_5H_4Si(CH_3)_3]_2YbCl\}_2$ [M. Adam und R.D. Fischer, unveröffentlicht.]
- 12 W.-Q. Chen, G.-Q. Yu, Sh.-X. Xiao, J.-Q. Huang und X.-Q. Gao, *Kexue Tongbao (chines.)*, 28 (1983) 1043.
- 13 S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesa-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7295.
- 14 N. Höck, W. Oroschin und R.D. Fischer, *Manuskript in Vorbereitung*.
- 15 W.-Q. Chen et al., persönliche Mitteilung.
- 16 X.-F. Li, S. Eggers, J. Kopf, W. Jahn, R.D. Fischer, C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, F. Benetollo, A. Polo und G. Bombieri, *Inorg. Chim. Acta*, 100 (1985) 183.
- 17 M. Zocchi, L. Depero und M.C. Gallazzi, *Proceed. Ann. Symp. Inorg. Chem., Ital. Chem. Soc.*, Sept. 1984, *Abstr. Nr. A28*, S. 153.
- 18 G.Z. Suleimanov, Ya.A. Nuriev, O.P. Syutkina, T.Th. Kurbanov, I.P. Beletskaya, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, No 7 (1982) 1671.
- 19 T.J. Marks und R.D. Ernst, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Kap. 21, S. 186.
- 20 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer 51850, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.